

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

18 AUG 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 27 AUG 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen:

103 27 080.9

Anmeldetag:

13. Juni 2003

Anmelder/Inhaber:Daramic, Inc,
Charlotte, N.C./US**Bezeichnung:**Separatormaterial zum Bilden eines Separators
für einen Säureakkumulator**IPC:**

H 01 M 2/16

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 01. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

Separatormaterial zum Bilden eines Separators für einen Säureakkumulator

Die Erfindung betrifft ein Separatormaterial zum Bilden eines Separators für einen Blei-Säureakkumulator sowie ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Separatormaterials.

Separatoren werden in Säureakkumulatoren zwischen benachbarten Elektrodenplatten unterschiedlicher Polarität angeordnet und dienen unter anderem als elektrische Isolatoren, um eine metallische Leitung zwischen den Platten infolge einer unmittelbaren Berührung zwischen ihnen zu verhindern. Gleichzeitig müssen die Separatoren aber einen ionischen Stromfluß im Elektrolyten zwischen den Elektroden zulassen. Um diese Mehrfachfunktion zu erfüllen, umfassen die Separatoren gewöhnlich mikroporöse Folien, deren Poren so klein wie möglich sind, um elektrische Kurzschlüsse zwischen den Platten, etwa durch Dendritenwachstum oder durch sich von den Platten lösende Teilchen, zu verhindern, und deren Porosität so groß wie möglich ist, um den Innenwiderstand des Akkumulators zu minimieren. Aus demselben Grunde ist es weiterhin auch erwünscht, die Separatoren möglichst dünn auszubilden.

Derartige Separatoren werden im allgemeinen aus einem oxidationsbeständigen Material in Form eines thermoplastischen Kunststoffes hergestellt, der über die Lebensdauer des Akkumulators in dem aggressiven Elektrolyten bestehen kann. Die Separatoren werden
5 gewöhnlich, etwa durch Faltung und seitliches Verschweißen, zu Taschen geformt, in welche die positive oder negative Elektrodenplatte eingesetzt wird.

10 Im Einsatz wird während des Ladevorgangs Sauerstoff an den positiven Platten erzeugt, welcher das Separatormaterial angreifen und schließlich derart beschädigen kann, daß es zu Kurzschlüssen zwischen den Platten kommt. Aus diesem Grunde sind die Separatoren in vielen Fällen zumindest einseitig mit Rippen
15 oder anderen erhabenen Bereichen versehen, die als Abstandshalter dienen, um einen direkten Kontakt des Separatorgrundblattes zumindest mit der positiven Elektrodenplatte zu vermeiden.

20 Im Stand der Technik sind zahlreiche verschiedene Anordnungen von rippenförmigen Abstandshaltern bekannt. So sind Separatoren bekannt, die eine Anzahl über die gesamte Länge des Separators verlaufender vertikaler Rippen aufweisen, die in regelmäßigen Abständen von beispielsweise 6 bis 13 mm angeordnet sind. Ein typischer Separator für Starterbatterien umfaßt somit etwa 12 bis 25 Rippen auf einer Breite von ungefähr 160 mm. In dem Separator
25 der US 5,558,952 sind die kontinuierlichen Rippen durch unterbrochene Rippen ersetzt.

30 Neben der Erfüllung der genannten Aufgaben haben Separatoren meist noch eine Reihe weiterer für die Leistungsfähigkeit des Akkumulators wichtiger Funktionen. So ändert das aktive Material der Elektrodenplatten während der Lade- und Entladezyklen des Akkumulators periodisch seine chemische Zusammensetzung. Infolge dieser Änderung und infolge äußerer Einflüsse, etwa in Form
35 mechanischer Stöße oder Vibrationen, kann sich ein Teil des aktiven Materials insbesondere von den positiven Platten lösen. Der damit verbundene Verlust an aktivem Material, insbesondere

von der positiven Elektrode, hat eine zunehmende Abnahme der Ladungskapazität des Akkumulators zur Folge. Außerdem kann sich das abgefallene aktive Material am Boden der Akkumulatorzelle als Sediment sammeln und insbesondere bei Blattseparation schließlich zu einem Kurzschluß zwischen Elektroden unterschiedlicher Polarität und damit zu einem frühzeitigen Versagen des Akkumulators führen. Es ist bekannt, das somit nachteilige Abfallen aktiven Materials durch ein Vliesmaterial, beispielsweise ein Glasfaservlies oder ein Polyestervlies oder ein Vlies aus einer Mischung aus Polyesterfasern und Glasfasern, zu verhindern, das zwischen der mikroporösen Folie und der positiven Platte angeordnet und gegen diese gedrückt wird. Auf diese Weise kann auch die Zyklenfestigkeit des Akkumulators erhöht werden.

Die DE 29 24 239 C2 offenbart einen mikroporösen Schichtstoff zur Verwendung als Separator. Der Schichtstoff umfaßt eine erste Schicht aus einem mikroporösen thermoplastischen oder hitzehärtbaren bzw. duroplastischen Polymermaterial, die mit einer zweiten Schicht aus einer zu 100% aus Polyesterfasern bestehenden, nichtgewebten, durch Hitze gebundenen Faserbahn vollflächig laminiert ist. Das Laminieren kann durch die Wirkung der zwei Walzen in einem herkömmlichen Zweiwalzenkalandrier erfolgen, in dessen Walzenspalt die Polyesterfaserbahn und das extrudierte mikroporöse Material gleichzeitig eingeführt werden. Alternativ kann das Laminieren auch in einem Dreiwalzenkalandrier erfolgen. Dieses Verfahren ist schwierig durchzuführen und nicht für alle Anwendungen geeignet. So ist es beispielsweise nicht möglich, die Polyesterfaserbahn in vorteilhafter Weise auf eine mit Rippen versehene, im Einsatz der positiven Elektrode zuzuwendende Seite des mikroporösen Materials zu kaschieren oder die beiden Komponenten voneinander zu trennen und wiederzuverwenden. Auch ist es schwierig, bei dem aus Gründen der problemlosen Verschweißbarkeit des Separators und der Ersparnis an Vliesmaterial üblichen gleichzeitigen Extrudieren mehrerer Separatorenbreiten Separatoren herzustellen, deren Polyesterfaserbahn schmaler als der Separator ist. Schließlich muß sich das Polymermaterial, um

mit der Faserbahn verbunden werden zu können, etwa noch in Lösung oder im unvernnetzten Zustand befinden, so daß es beim Durchlaufen des Kalanders in die Faserbahn eindringen kann.

5 Aus der DE 33 35 547 C1 ist ein verschweißbares flächiges Bahnmaterial zur Bildung von Separatortaschen bekannt. Das Bahnmaterial umfaßt ein bahnförmiges Folienmaterial, auf das ein Vliesmaterial, beispielsweise durch Verkleben, aufgebracht ist. Das Vliesmaterial kann ein Glasfaservlies oder ein Polyestervlies sein. Um die Taschenbildung durch seitliches Verschweißen zu erlauben, wird die seitliche Ausdehnung der Vliesauflage derart gewählt, daß Randbereiche des Folienmaterials nicht von dem Vlies bedeckt werden.

10
15 Für eine sichere, dauerhafte und produktionstechnisch gut zu handhabende Befestigung des Vlieses an der mikroporösen Folie sind die beiden Komponenten im Stand der Technik in den meisten Fällen miteinander verklebt worden. Diese Verklebung und insbesondere die Dosierung des Klebemittelauftrages hat sich als
20 problematisch herausgestellt. Zum einen besteht die Gefahr eines zu geringen Auftrags mit einem damit verbundenen zu geringen Halt des Vlieses. Zum anderen kann bei einem zu großen Klebemittelauftrag der Kleber das Vlies durchdringen, so daß die im weiteren Produktionsverlauf gebildeten Separatorrollen verkleben und
25 unbrauchbar werden. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, daß das Vlies eine Mindestdicke von etwa 0,3 mm aufweist (gemessen mit einer Belastung von 10 N für eine Meßfläche von 100 cm²). Dünneres und damit kostengünstigeres Material konnte ohne
30 qualitative oder wirtschaftliche Nachteile nicht eingesetzt werden. Verkleben hat darüber hinaus den Nachteil, daß bei einem zu großen Klebemittelauftrag der elektrische Widerstand des Akkumulators ansteigt und daß bestimmte Klebstoffe den Elektrolyten so kontaminieren können, daß die elektrischen Eigenschaften des Akkumulators beeinträchtigt werden. Mechanische
35 Verfahren zum Verbinden des Vlieses mit der mikroporösen Folie, wie das oben bereits diskutierte Laminieren durch Kalandrieren

oder ein Druckverschweißen zwischen zwei miteinander kämmenden Zahnrädern, deren Einwirkung zu einer Verformung oder Perforation der Folie führen kann, stellen keine Alternative dar, da mit ihnen keine ausreichend hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten erreicht werden können und mit Druckverschweißen keine ausreichend feste Verbindung erzielt wird.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Separator, der eine erste Schicht aus einer mikroporösen Folie und eine zweite Schicht aus einem flächigen Vliesmaterial umfaßt, so auszugestalten, daß er einfach und kostengünstig in der Herstellung ist und die genannten Nachteile beseitigt werden. Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Separators bereitzustellen, das ohne Einschränkungen einfach anwendbar ist.

Zur Lösung dieser Aufgaben dienen die Merkmale der unabhängigen Patentansprüche 1 und 19. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der jeweils zugehörigen Unteransprüche.

Nach der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, ein Separatormaterial zum Bilden eines Separators für einen Blei-Säure-Akkumulator, insbesondere in Form nicht konfektionierter Rollenware, derart auszugestalten, daß es eine erste Schicht in Form einer mikroporösen Folie und zumindest eine zweite Schicht in Form eines flächigen Vliesmaterials enthält. Die mikroporöse Folie ist aus einem thermoplastischen Kunststoff gebildet und weist zumindest einseitig eine Anzahl von Vorsprüngen auf. Die Vorsprünge sind dabei massiv und vorzugsweise integral mit dem Foliengrundblatt geformt, so daß sie Folienbereiche erhöhter Dicke bilden. In diesem Zusammenhang lassen sich die Querschnittsabmessungen der mikroporösen Folie senkrecht zur Folienebene durch die Foliendicke abseits der Vorsprünge (d.h. die Dicke des Foliengrundblattes), durch die Foliendicke im Bereich eines Vorsprungs und durch die Höhe der Vorsprünge (d.h. die Differenz zwischen der Foliendicke im Bereich eines Vorsprungs

und der Foliendicke abseits der Vorsprünge) charakterisieren. Das flächige Vliesmaterial kann jede Art nichtgewebter, mit der aggressiven Akkumulatorumgebung kompatibler Materialien umfassen. Ein solches Vliesmaterial ist auf zumindest einer Folienseite angeordnet, die Vorsprünge aufweist. Weist die Folie beidseitig Vorsprünge auf, so kann auf beiden Seiten oder nur auf einer Seite Vliesmaterial angeordnet sein. Das Vliesmaterial ist an der Folie durch Schweißverbindungen zwischen dem Vliesmaterial und der Folie derart befestigt, daß das flächige Vliesmaterial im Bereich der Schweißverbindungen mindestens auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes (d.h. auf der Höhe der Oberfläche der Folie abseits der Vorsprünge) angeordnet ist und nicht in dieses eindringt. Das bedeutet, daß sich die der Folie zugewandte Oberfläche des flächigen Vliesmaterials im Bereich der Schweißverbindungen nicht unterhalb der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes angeordnet ist. Dabei erfolgen die jeweiligen Schweißverbindungen mit der Folienseite, auf der das entsprechende flächige Vliesmaterial angeordnet ist. Dabei ist es bevorzugt, daß das flächige Vliesmaterial durch die Schweißverbindungen mit zumindest einem Teil der Vorsprünge der Folie verbunden ist, so daß die Schweißverbindungen dann jeweils auf einem Vorsprung der Folie angeordnet sind.

Diese erfindungsgemäße Ausgestaltung hat den Vorteil, daß - wie weiter unten ausführlich beschrieben wird - sehr dünne Vliesmaterialien durch Ultraschallverschweißen an der mikroporösen Folie befestigt werden können, ohne daß die Gefahr der Bildung von Schwachstellen und Löchern in der mikroporösen Folie besteht. Dies bringt für eine Produktionsumgebung ausreichend hohe Bearbeitungsgeschwindigkeiten sowie durch die Möglichkeit, dünne Vliese, vorzugsweise mit einer Dicke von weniger als 0,25 mm und insbesondere mit einer Dicke zwischen 0,1 und 0,25 mm, zu verwenden, den Bedarf einer geringeren Menge an Vlies mit sich. Auf diese Weise lassen sich Separatormaterialien der vorliegenden Erfindung kostengünstiger herstellen als bekannte derartige Materialien.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist zumindest ein Teil der Vorsprünge als vertikal verlaufende Rippen ausgebildet, die sich über die gesamte Länge des Separatormaterials erstrecken und unterbrochen oder kontinuierlich sein können. Für ein bahnförmiges Separatormaterial ist die vertikale Richtung die Bahnrichtung. Dabei ist es bevorzugt, wenn jeweils eine dieser Rippen in einem der seitlichen Randbereiche der Folie verläuft und das Vliesmaterial seitlich durch jeweils eine auf diesen zwei seitlichen Rippen verlaufende Schweißnaht mit der Folie verbunden ist. Es ist zu beachten, daß die Verschweißung dabei derart erfolgen kann, daß die jeweilige Rippe, mit der die Verschweißung erfolgt, während des Schweißverfahrens vollständig verschwindet, so daß sich das Vliesmaterial im Bereich der Schweißnaht auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes befindet. Für eine vorteilhafte Verbindung sollten die Schweißnähte möglichst nahe am Rand des Separatormaterials verlaufen. Dabei ist aber zu beachten, daß es vorteilhaft ist, schmale Randbereiche der Folie nicht mit Vliesmaterial abzudecken, um die Taschenbildung durch seitliches Verschweißen des Separatormaterials zu erleichtern, wobei die Breite dieser Randbereiche in einer bevorzugten Ausgestaltung jeweils zwischen 5,5 und 9,5 mm beträgt. Es ist bevorzugt, daß die zwei seitlichen Rippen kontinuierliche Rippen sind. Die Schweißnähte sind vorzugsweise kontinuierlich, können aber auch unterbrochen sein.

Es ist auch möglich, daß die Folie und das Vliesmaterial nur punktförmig miteinander verschweißt sind.

In einer bevorzugten Ausgestaltung ist die mikroporöse Folie aus einem Polyolefin gebildet. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn das Polyolefin ein Molekulargewicht von mindestens 300.000, einen Schmelzindex unter Normalbedingungen von im wesentlichen 0 und eine Viskositätszahl von nicht weniger als 600 ml/g aufweist. Ein geeignetes Polyolefin ist Polyethylen, insbesondere ein mit Kieselsäure gefülltes Polyethylen.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß wenigsten 50% der Poren der mikroporösen Folie einen Durchmesser von 0,5 μm oder weniger aufweisen. Auch ist bevorzugt, daß die mikroporöse Folie abseits der Vorsprünge eine Dicke von 0,1 bis 0,6 mm, besser von 0,15 bis 0,25 mm und am besten von etwa 0,2 mm aufweist.

Das Vliesmaterial kann beispielsweise im wesentlichen aus Glasfasern oder besser im wesentlichen aus Polyesterfasern bestehen. Bevorzugt sind Vliesmaterialien, die ein Gemisch aus Glasfasern und Polyesterfasern umfassen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn der Anteil an Glasfasern in dem Gemisch maximal 70 Gew.-% beträgt. Diese haben den Vorteil, daß sie leicht handhabbar sind, daß Messer beim Schneiden nicht schnell stumpf werden und daß sie gut zu schneiden sind und saubere Schnittkanten ergeben. Es ist ferner bevorzugt, daß das Vliesmaterial eine Dicke von 0,1 bis 0,25 mm (gemessen mit einer Belastung von 10 N für eine Meßfläche von 100 cm^2) aufweist. Es ist aber auch möglich, andere Vliesmaterialien zu verwenden, die in der aggressiven Umgebung im Akkumulator beständig sind und sich mit der mikroporösen Folie verschweißen lassen.

Ein derartiges Separatormaterial läßt sich nach der Erfindung herstellen, indem zunächst die oben genannte mikroporöse Folie und für jede Seite der Folie, auf der ein Vliesmaterial aufgebracht werden soll, eines der oben beschriebenen flächigen Vliesmaterialien bereitgestellt wird. Anschließend wird das flächige Vliesmaterial oder werden die flächigen Vliesmaterialien auf eine Vorsprünge aufweisenden Seite der Folie aufgelegt und mit zumindest einem Teil der Vorsprünge der Folie in einer Weise verschweißt, daß das flächige Vliesmaterial im Bereich der Schweißverbindungen mindestens auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes angeordnet ist und nicht in dieses eindringt. Beim Verschweißen schmelzen die entsprechenden Vorsprünge zumindest teilweise auf, so daß unter Umständen Material dieser Vorsprünge die entsprechenden ursprünglichen Vorsprungsbereiche verlassen und somit eine Formänderung, wie etwa eine Abnahme der

Höhe der Vorsprünge, bewirken kann. Dabei muß das Vliesmaterial vor dem Verschweißen nicht vollständig auf die Folie aufgelegt werden. Vielmehr können die mikroporöse Folie und das mindestens eine Vliesmaterial auch abschnittsweise oder kontinuierlich nach und nach übereinandergelegt und abschnittsweise oder kontinuierlich nach und nach verschweißt werden. Um eine gut Verbindung zu erzielen, ist es bevorzugt, das flächige Vliesmaterial vor dem Verschweißen gegen die Vorsprünge der Folie zu drücken.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Verschweißen mittels Ultraschallverschweißen. Auch möglich ist die Verschweißung durch ein Thermoverschweißverfahren, bei dem elektrische Energie unmittelbar in die zum Schweißen erforderliche Wärme umgewandelt wird.

Das Ultraschallverschweißen ist bevorzugt, da es im Fall der erfindungsgemäß bevorzugten Folien- und Vliesmaterialien Bearbeitungsgeschwindigkeiten von mindestens 90 m/min und bevorzugt von mindestens 100 m/min erlaubt und durch kurze Reaktionszeiten ohne lange Aufheiz- und Abkühlzeiten gekennzeichnet ist.

Es ist weiter bevorzugt, daß zumindest ein Teil der Vorsprünge der mikroporösen Folie eine Höhe von 0,5 bis 0,6 mm aufweist und die Verschweißung mit diesen Vorsprüngen erfolgt. Dabei kann während des Verschweißens die Höhe der betreffenden Vorsprünge abnehmen.

Das Vliesmaterial weist bevorzugt eine Dicke von 0,1 bis 0,25 mm auf.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen mit Hilfe der Zeichnungen näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine Aufsicht auf eine mit Rippen versehene Seite eines Abschnittes einer mikroporösen Folie vor dem Aufbringen

eines flächigen Vliesmaterials.

Figur 2 zeigt einen Schnitt durch die mikroporöse Folie der Figur 1 entlang der Linie II-II, wobei auf der mikroporösen Folie ein flächiges Vliesmaterial aufgebracht ist.

Die in Figur 1 in Aufsicht dargestellte mikroporöse Folie 1 weist in einem mittleren Bereich 4 über die Breite verteilt in regelmäßigen Abständen eine Anzahl in vertikaler Richtung verlaufender kontinuierlicher Rippen 2, 2' auf. Der Rippenabstand beträgt in diesem Beispiel 12,5 mm und es sind elf Rippen vorgesehen. Es können aber auch mehr oder weniger Rippen sein und/oder die Rippen können einen größeren oder kleineren Abstand aufweisen. In den seitlichen Randbereichen 5 weist die Folie 1 jeweils eine Anzahl dichter beabstandeter vertikaler Rippen 3 auf. Die seitlichen Randbereiche 5 umfassen in diesem Beispiel sechs Rippen pro cm, wobei diese Zahl aber auch größer oder kleiner sein kann.

So kann die Zahl der Rippen 3 in den seitlichen Randbereichen 5 beispielsweise größer sein und etwa mindestens zehn bis zwölf pro cm betragen, wie es beispielsweise in EP 0 899 801 A1 offenbart ist. Es ist aber auch möglich, weniger Rippen 3 vorzusehen oder ganz auf die Rippen 3 zu verzichten. Statt der in vertikaler Richtung verlaufenden Rippen 3 kann in den Randbereichen 5 auch eine Vielzahl von kurzen, vertikal beabstandeten waagerechten oder schrägen Rippen, wie sie beispielsweise in US 5,716,734 offenbart sind, oder auch eine Kombination aus dicht beabstandeten vertikalen und diese schneidenden vertikal beabstandeten Rippen vorgesehen werden, wie es in US 5,558,952 offenbart ist. Schließlich ist es auch möglich, statt Rippen 3 Randbereiche 5 erhöhter Dicke vorzusehen, beispielsweise eine um den Faktor zwei im Vergleich zum mittleren Bereich 4 erhöhte Dicke, wie es in EP 0 484 295 B1 beschrieben ist.

Die dargestellte Anordnung und Ausbildung der Rippen 2, 2' im

mittleren Bereich 4 der Folie 1 ist nur beispielhaft. So können die kontinuierlichen Rippen 2, 2' durch unterbrochene Rippen ersetzt werden. Aus US 5,558,952 sind unterbrochene Rippen bekannt, deren Teilstücke eine Länge von nicht mehr als 1 cm und bevorzugt von nicht mehr als 0,5 cm haben, wobei die Zwischenräume zwischen den Teilstücken bevorzugt mindestens doppelt so lang sind wie die Teilstücke. Alternativ oder zusätzlich zu den vertikalen Rippen 2, 2' kann die mikroporöse Folie 1 auch eine Anzahl in Querrichtung verlaufender kontinuierlicher Rippen aufweisen, wie es in US 5,776,630 offenbart ist. Aus WO 01/13442 ist ein Separator in Form einer mikroporösen Folie bekannt, die zumindest einseitig regelmäßig über sie verteilt eine Vielzahl von noppenförmigen Vorsprüngen sowie zumindest eine und bevorzugt zwei bis vier kontinuierliche vertikale Rippe in einem mittleren Bereich aufweist. Bevorzugt ist die Verwendung von mindestens jeweils einer vertikal verlaufenden, vorzugsweise kontinuierlichen Rippe 2' in jedem Randbereich des mittleren Bereiches 4 der Folie 1. Entsprechend des bereits betonten, lediglich beispielhaften Charakters der in den Figuren 1 und 2 gezeigten Folie 1, kann natürlich jede genannte Ausgestaltung der Rippen und/oder Vorsprünge im mittleren Bereich 4 mit jeder genannten Ausgestaltung der Rippen und/oder Vorsprünge in den seitlichen Randbereichen 5 kombiniert werden. Bevorzugt ist aber die in den Figuren 1 und 2 gezeigte Ausgestaltung mit in vertikaler Richtung verlaufenden kontinuierlichen Rippen 2, 2', 3 im mittleren Bereich 4 und in den seitlichen Randbereichen 5.

Die mikroporöse Folie 1 ist, wie bevorzugt jede erfindungsgemäße mikroporöse Folie, aus einem Kunststoff wie etwa Polyolefin, Polypropylen, Polyvinylchlorid, einer Mischung aus diesen oder aus einem anderen geeigneten Material hergestellt, das in der aggressiven Umgebung im Säureakkumulator ausreichend beständig ist. Das bevorzugte Material ist Polyolefin, wie etwa Polypropylen, Ethylen-Buten-Copolymer und bevorzugt Polyethylen, besser hochmolekulares Polyethylen, d.h. Polyethylen mit einem Molekulargewicht von mindestens 300.000 und insbesondere von mehr als

600.000, noch besser ultrahochmolekulares Polyethylen, d.h. Polyethylen mit einem Molekulargewicht von mindestens 1.000.000, insbesondere von mehr als 4.000.000 und am besten von mehr als 5.000.000 (gemessen durch Viskosimetrie und bestimmt gemäß der Gleichung von Margolie, siehe Josef Berzen, CZ Chemie-Technik, 3. Jahrgang 1974, Nr. 4, S. 129), einem Schmelzindex von im wesentlichen 0 (gemessen gemäß ASTM D1238 (Bedingung E) unter Verwendung einer Standardlast von 2160 g) und einer Viskositätszahl von nicht weniger als 600 ml/g, besser von nicht weniger als 1000 ml/g, noch besser von nicht weniger als 2000 ml/g und am besten von nicht weniger als 3000 ml/g (bestimmt in einer Lösung von 0,02 g Polyolefin in 100 ml Decalin bei 130 °C).

Die mikroporöse Folie 1 enthält, wie bevorzugt jede erfindungsgemäße mikroporöse Folie, eine homogene Mischung aus 8 bis 100 Volumenprozent Polyolefin, 0 bis 40 Volumenprozent eines Weichmachers und 0 bis 92 Volumenprozent eines inerten Füllmaterials. Das bevorzugte Füllmaterial ist fein verteiltes Siliziumdioxid. Bevorzugte Weichmacher sind Öle, insbesondere Mineralöle oder daraus gewonnene Prozeßöle. Da der Weichmacher diejenige Komponente darstellt, die am leichtesten aus dem Gemisch aus Polymer, Füllmaterial und Weichmacher zu entfernen ist, dient es dazu, die Folie porös zu machen. Die endgültige Zusammensetzung der mikroporösen Folie hängt von der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung und der oder den extrahierten Komponenten ab. Materialien dieser Art sind im Stand der Technik bekannt und sind zum Beispiel in US 3,351,495 beschrieben.

Die Porengröße einer erfindungsgemäßen mikroporösen Folie, wie der mikroporösen Folie 1 beträgt vorzugsweise weniger als 1 μm im Durchmesser. Bevorzugt haben mehr als 50% der Poren einen Durchmesser von 0,5 μm oder weniger. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn mindestens 90% der Poren einen Durchmesser von weniger als 0,7 μm aufweisen.

Figur 2 zeigt einen Schnitt durch ein fertiggestelltes Separator-

material 6, also einen Schnitt durch eine mikroporöse Folie 1 mit aufgebrachtem flächigen Vliesmaterial 7. Es ist zu erkennen, daß die Rippen 3 in den seitlichen Randbereichen 5 eine deutlich geringere Höhe haben als die Rippen 2, 2' im mittleren Bereich 4 der Folie 1. Obwohl die dargestellte Folie 1 die Rippen 2, 2' nur einseitig aufweist, ist es möglich, daß auch auf der anderen Seite Rippen 2, 2' und/oder Rippen 3 vorgesehen sind.

Die Dicke des Foliengrundblattes der Folie 1 beträgt bevorzugt 0,1 bis 0,6 mm, besser 0,15 bis 0,25 mm und am besten etwa 0,2 mm.

Die Rippen 2, 2' im mittleren Bereich 4 der Folie 1 haben vor dem Verschweißen mit dem flächigen Vliesmaterial 7 bevorzugt eine Höhe von ungefähr 0,3 bis 1,3 mm und besser von etwa 0,4 bis 0,9 mm. Es ist insbesondere bevorzugt, wenn die Höhe der Rippen 2, 2' ungefähr 0,5 bis 0,6 mm beträgt. Die Basisbreite der Rippen beträgt etwa 0,5 bis 1,5 mm und bevorzugt 0,6 bis 0,8 mm. Die Rippen können neben dem gezeigten bevorzugten trapezförmigen Querschnitt jeden geeigneten Querschnitt, wie etwa einen runden, rechteckigen oder dreieckigen Querschnitt aufweisen. Diese beispielhaften möglichen Rippengeometrien und -abmessungen lassen sich auch auf alle weiter oben genannten möglichen Rippen übertragen. Für die Ausgestaltung im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneter Vorsprünge ist entscheidend, daß durch sie bereichsweise ausreichend zusätzliches Folienmaterial bereitgestellt wird, um ein Verschweißen eines Vliesmaterials mit der Folie zu ermöglichen, ohne daß die Gefahr einer Schwachstellen- oder Lochbildung besteht. Dabei kann dieses zusätzliche Folienmaterial so bemessen sein, daß die Schweißverbindung auf einem im Vergleich zum Foliengrundblatt verdickten Folienbereich verläuft, oder auch so, daß es nach dem Verschweißen aus dem Bereich der Schweißverbindung fast vollständig entfernt ist und das Vliesmaterial in diesen Bereichen auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes verläuft, jedoch ohne in dieses einzudringen. In Bezug auf die Schweißverbindung hängt die geeignete Ausge-

staltung der Vorsprünge, die der Fachmann ohne weiteres auffinden kann, demnach unter anderem von dem Material und den Abmessungen der Folie, der Zusammensetzung und den Abmessungen des Vlieses sowie dem gewählten Schweißverfahren ab.

5

Wie aus Figur 2 ersichtlich, ist auf der Folie 1 ein flächiges Vliesmaterial 7 angeordnet. Das Vliesmaterial 7 ist mittels zweier, sich über die gesamte Länge der Folie 1 erstreckender Schweißnähte 8 mit den äußersten beiden Rippen 2' verbunden. Die Schweißnähte 8 verlaufen auf den jeweiligen Rippen 2' entlang ihrer gesamten Länge. Es ist aber auch möglich, unterbrochene Schweißnähte vorzusehen, bis hin zu einzelnen punktförmigen Verschweißungsstellen. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignetes Vliesmaterial ist beispielsweise ein Vlies mit einem Vliesgewicht von 25 g/m^2 , einer Faserzusammensetzung von 80% PET-Fasern und 20% PET-Schmelzfasern (PET ist die Kurzbezeichnung für Polyethylenterephthalat), einem mittleren Faserdurchmesser von 3 dtex und einer mittleren Faserlänge von 15 mm.

10

15

20

In der Figur 2 weisen die Rippen 2' dieselbe Höhe wie die Vorsprünge 2 auf. Entsprechend der obigen Beschreibung kann die Verschweißung aber auch so erfolgen, daß die Höhe der Vorsprünge 2' im Vergleich zu den Vorsprüngen 2 abnimmt. Dabei kann die Höhe der Vorsprünge 2' auch auf Null reduziert werden.

25

30

35

Die Verschweißung erfolgt mittels Ultraschallverschweißen. Dieses Verfahren erlaubt in sehr vorteilhafter Weise Bearbeitungsgeschwindigkeiten von mindestens 90 m/min. Auch thermoplastische mikroporöse Folien mit anderen Anordnungen von Rippen und/oder andersartigen Vorsprüngen können auf diese Weise mit Vliesmaterialien verbunden werden und derartige Separatormaterialien stellen ebenfalls Separatormaterialien der Erfindung dar. Beispielsweise können alle der oben genannten mikroporösen Folien verwendet werden, z.B. die aus EP 0 484 295 B1 bekannte mikroporöse Folie mit verdickten Randbereichen, wobei dann die Schweißnähte auf den verdickten Randbereichen verlaufen würden.

Patentansprüche

1. Separatormaterial zum Bilden eines Separators für einen Blei-Säure-Akkumulator wobei das Separatormaterial (6) eine erste Schicht in Form einer mikroporösen Folie (1), die aus einem thermoplastischen Kunststoff gebildet ist und auf einem Foliengrundblatt zumindest einseitig eine Anzahl von Vorsprüngen (2, 2') aufweist, die jeweils einen Bereich erhöhter Foliendicke definieren, und zumindest eine zweite Schicht in Form eines flächigen Vliesmaterials (7) umfaßt, die auf einer derartige Vorsprünge (2, 2') aufweisenden Seite der Folie (1) angeordnet ist, und wobei das zumindest eine flächige Vliesmaterial (7) durch eine Anzahl von Schweißverbindungen (8) derart mit der Folie (1) verbunden ist, daß das flächige Vliesmaterial (7) im Bereich der Schweißverbindungen (8) mindestens auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes angeordnet ist und nicht in dieses eindringt.
2. Separatormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Vliesmaterial (7) durch die Schweißverbindungen (8) mit zumindest einem Teil der Vorsprünge (2') der Folie (1) verbunden ist.
3. Separatormaterial nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorsprünge (2, 2') vertikal verlaufende Rippen (2, 2') umfassen, die sich über die gesamte Länge des Separatormaterials (6) erstrecken.
4. Separatormaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die vertikal verlaufenden Rippen (2, 2') jeweils eine Rippe (2') in jedem der beiden seitlichen Randbereiche (5) des Separatormaterials (6) umfassen und die Schweißverbindungen (8) Schweißnähte (8) umfassen, die auf diesen zwei seitlichen Rippen (2') verlaufen.

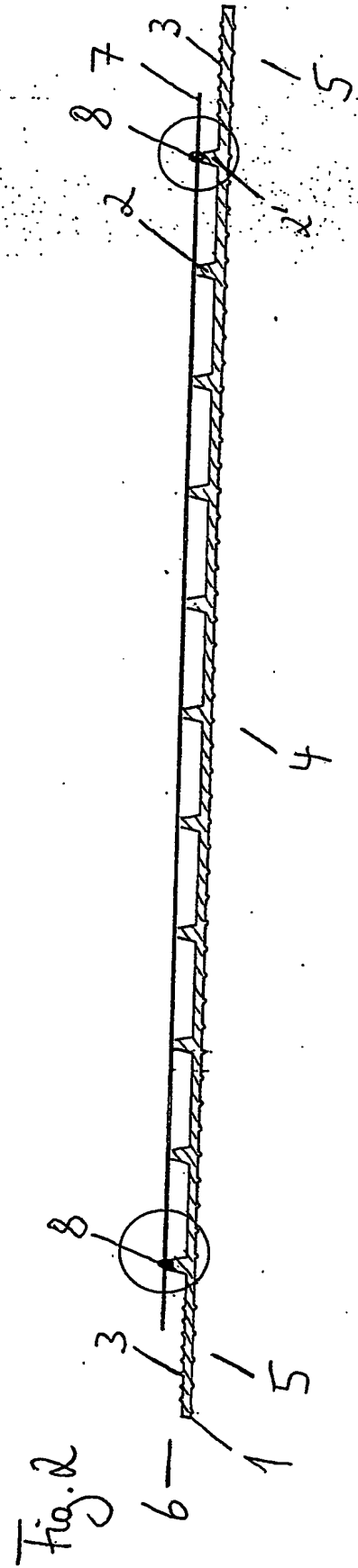
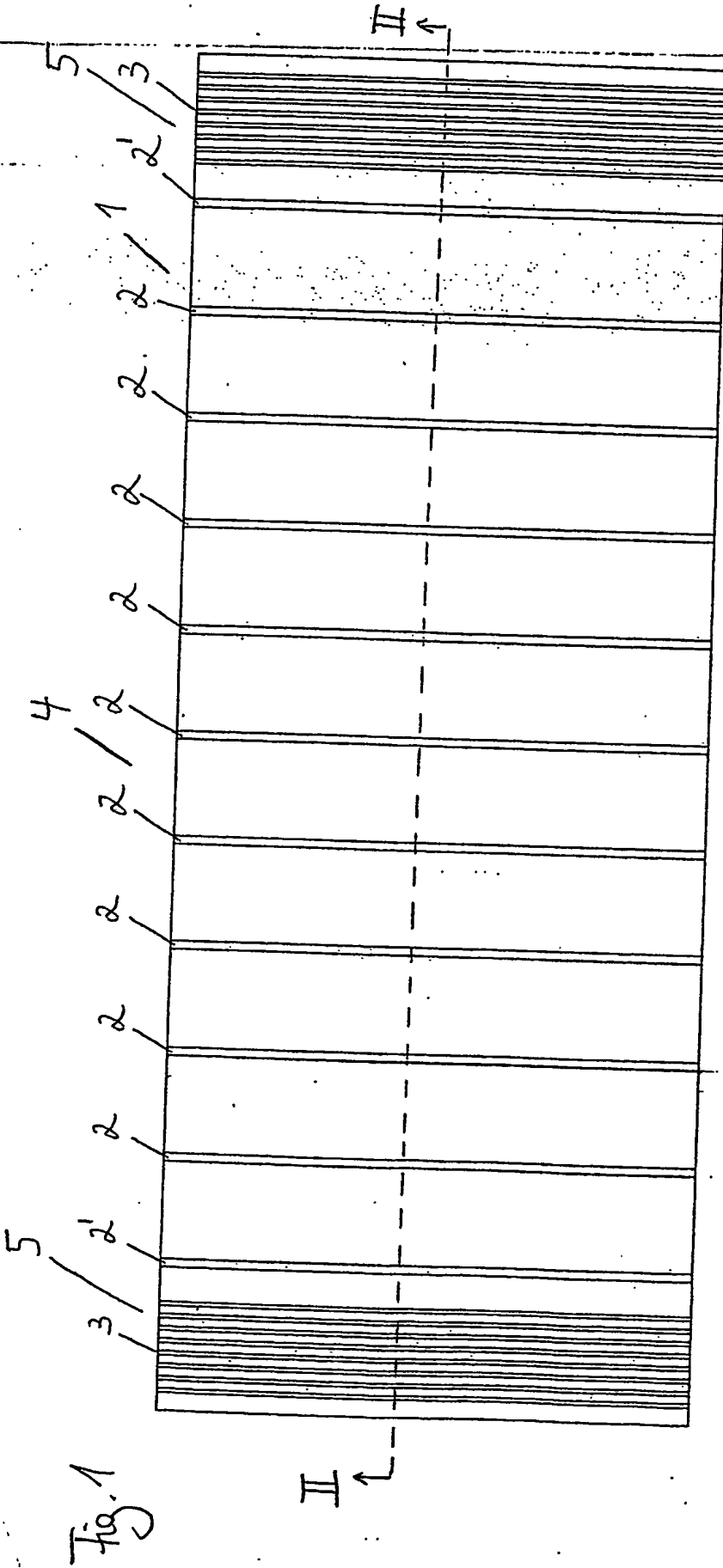
5. Separatormaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei seitlichen Rippen (2') kontinuierliche Rippen sind und die Schweißnähte (8) kontinuierliche Schweißnähte sind.
6. Separatormaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei seitlichen Rippen (2') unterbrochene Rippen sind und die Schweißnähte (8) unterbrochene Schweißnähte sind.
7. Separatormaterial nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schweißverbindungen (8) punktförmige Schweißverbindungen sind.
8. Separatormaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Folie (1) aus einem Polyolefin gebildet ist.
9. Separatormaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin ein Molekulargewicht von mindestens 300.000, einen Schmelzindex unter Normalbedingungen von im wesentlichen 0 und eine Viskositätszahl von nicht weniger als 600 ml/g aufweist.
10. Separatormaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin Polyethylen ist.
11. Separatormaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Folie (1) aus mit Kieselsäure gefülltem Polyethylen hergestellt ist.
12. Separatormaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 50% der Poren der mikroporösen Folie (1) einen Durchmesser von 0,5 μm oder weniger aufweisen.

13. Separatormaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Folie (1) abseits der Vorsprünge (2, 2') eine Dicke von 0,1 bis 0,6 mm aufweist.
14. Separatormaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vliesmaterial (7) im wesentlichen aus Glasfasern besteht.
15. Separatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Vliesmaterial (7) im wesentlichen aus Polyesterfasern besteht.
16. Separatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Vliesmaterial (7) ein Gemisch aus Glasfasern und Polyesterfasern umfaßt.
17. Separatormaterial nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Glasfasern in dem Gemisch maximal 70 Gew.-% beträgt.
18. Separatormaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Vliesmaterial (7) eine Dicke von 0,1 bis 0,25 mm aufweist.
19. Verfahren zum Herstellen eines Separatormaterials (6) zum Bilden eines Separators für einen Blei-Säure-Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 18 mit den Schritten:
 - (a) Bereitstellen einer mikroporösen Folie (1), die aus einem thermoplastischen Kunststoff gebildet ist und auf einem Foliengrundblatt zumindest einseitig eine Anzahl von Vorsprüngen (2, 2') aufweist, die jeweils einen Bereich erhöhter Foliendicke definieren,
 - (b) Bereitstellen zumindest eines flächigen Vliesmaterials (7),
 - (c) Anordnen des zumindest einen flächigen Vliesmaterials

- (7) auf einer derartige Vorsprünge (2, 2') aufweisenden Seite der Folie (1) und
- (d) Verschweißen des zumindest einen flächigen Vliesmaterials (7) mit zumindest einem Teil der Vorsprünge (2') der Folie (1), so daß das flächige Vliesmaterial (7) im Bereich der Schweißverbindungen (8) mindestens auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes angeordnet ist und nicht in dieses eindringt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verschweißen mittels Ultraschallverschweißen erfolgt.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Vorsprünge (2, 2') der mikroporösen Folie (1) eine Höhe von 0,5 bis 0,6 mm aufweist und die Verschweißung mit diesen Vorsprüngen (2') erfolgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Vliesmaterial (7) eine Dicke von 0,1 bis 0,25 mm aufweist.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Separatormaterial (6) zum Bilden eines Separators für einen Blei-Säure-Akkumulator, insbesondere in Form nicht konfektionierter Rollenware, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das Separatormaterial (6) umfaßt eine erste Schicht in Form einer mikroporösen Folie (1) und zumindest eine zweite Schicht in Form eines flächigen Vliesmaterials (7). Die aus einem thermoplastischen Kunststoff gebildete mikroporöse Folie (1) weist zumindest einseitig auf einem Foliengrundblatt eine Anzahl von Vorsprüngen (2, 2') auf, die jeweils einen Bereich erhöhter Foliendicke definieren. Das Vliesmaterial (7) ist mit der Folie (1) derart verschweißt, daß das flächige Vliesmaterial (7) im Bereich der Schweißverbindungen (8) mindestens auf der Höhe der Oberfläche des Foliengrundblattes angeordnet ist und nicht in dieses eindringt, wobei zum Verschweißen Ultraschallverschweißen zum Einsatz kommt.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.